

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-167791

⑪ Int. Cl.³

C 10 L 1/18
1/22

識別記号

庁内整理番号

6794-4H
6794-4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月23日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 燃料油の流動性改良添加剤および燃料油組成物

⑮ 特 願 昭55-72942

⑯ 出 願 昭55(1980)5月30日

⑰ 発 明 者 大滝誠

京都市山科区大塚元屋敷町62-48

⑱ 発 明 者 西木場憲二

滋賀県甲賀郡甲西町北山台2丁目7の5

⑲ 発 明 者 野村富男

守山市伊勢町336の13

⑳ 発 明 者 吉田維之

京都市下京区西七条南中野町8-1

㉑ 発 明 者 中田義郎

茨木市山手台五丁目20-4

㉒ 出 願 人 三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

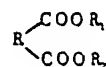
燃料油の流動性改良添加剤および燃料油組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) エチレンカルボン酸ビニル共重合体(数平均分子量が500以上であり、共重合体中のカルボン酸ビニル単位の含量が2~30モル%である)の不飽和ジカルボン酸エステル付加物および必要により

(B) エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ハロゲン化ポリアルキレン、アルキル(メタ)アクリレート重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物、アルケニルコハク酸の含窒素誘導体、長鎖アルキレンジカルボン酸の含窒素誘導体、トリカルボン酸の含窒素誘導体およびポリシアンレート化合物とジアルキルアミンとの反応物からなる群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする燃料油の流動性改良添加剤。

2. 不飽和ジカルボン酸エステルが一般式



(I)

(式中、Rは不飽和ジカルボン酸残基、R₁およびR₂は炭素数4~20のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル置換アルキルまたはアルケニル基、ヒドロキシル置換アルキルまたはアルケニル基である)で示される化合物である特許請求の範囲第1項記載の流動性改良添加剤。

3. R₁およびR₂が炭素数4~20のアルキル基である特許請求の範囲第1項または第2項記載の流動性改良添加剤。

4. 不飽和ジカルボン酸エステルがマレイン酸エステルである特許請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の流動性改良添加剤。

5. エチレン-カルボン酸ビニル共重合体の数平均分子量が1000~10000である特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の流動性改良添加剤。

6. エチレン-カルボン酸ビニル共重合体がエチ

レン-酢酸ビニル共重合体である特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の流動性改良添加剤。

7. 不飽和ジカルボン酸エステルの付加量がエチレン-カルボン酸ビニル共重合体 100 重量部に対して 20～200 重量部である特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の流動性改良添加剤。

8. (A)および(B)からなる特許請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の流動性改良添加剤、
 上記の流動性改良添加剤。

9. (A)と(B)の重量比が(A):(B) = 2～98:98～2である特許請求の範囲第8項記載の流動性改良添加剤。

10. エチレン-カルボン酸ビニル共重合体(数平均分子量が500以上であり、共重合体中のカルボン酸ビニル単位~~の~~単位の含量が2～30モル%である)の不飽和カルボン酸エステル付加物および必要により

(A)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ハロゲン化ポ

リアルキレン、アルキル(メタ)アクリレート重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの化合物、アルケニルコハク酸の含窒素誘導体、長鎖アルキレンジカルボン酸の含窒素誘導体、トリカルボン酸の含窒素誘導体およびポリソシアネート化合物とジアルキルアミンとの反応物からなる群から選ばれる化合物を燃料油中に0.001～0.1重量%含有することを特徴とする流動性が改良された燃料油組成物。

11. (A)と(B)とを含有する特許請求の範囲第10項記載の燃料油組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は燃料油の流動性を改良する添加剤および燃料油組成物に関するものである。さらに詳しくは燃料油中のワックスの結晶を変性して、低温におけるこれら燃料油の流動性を改良する燃料油の流動性改良添加剤およびそれを含有する流動性が改良された燃料油組成物に関するものである。

近年原油の消費増大にともなうガソリン、灯油、軽油などの比較的軽質留分の得量の大きい原

油を入手することが困難となる反面、これら軽質留分の需要が増大するという相矛盾する現象が起りつつある。

このような問題を解決するため、各留分の蒸留温度を次第に高めて、従来ならば脱液油となるべき範囲まで留出油として取り出さなければならぬという状況に至りつつある。このように留出油の沸点範囲を高沸点側に移すことによつて起つて来る最大の難点は、得られた留出燃料油が低温においては比較的高分子量のパラフィンのようなワックスが細目構造をもった結晶として析出し、その中に油分を吸蔵し流動性を失うことである。

また、流動性を失わないまでも比較的大きな結晶状のワックスが析出し、これら燃料油の大きな用途を占める内燃機関の燃料系統に存在するフィルターを目をつめるという危険な現象を引き起こすこともある。

このような現象を解決するため古くから、燃料油に添加してワックス結晶の形状を変えて低温においても流動性を保持し、内燃機関の燃料系統の

フィルターへの目詰りを防止する流動性改良剤から知られている。その代表的なものとしては、リアルキルメタアクリレート、塩素化パラフィンとナフタレンの化合物、アルケニルコハク酸アミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体などがあげられる。

上記の流動性改良剤の中ではエチレン-酢酸ビニル共重合体は広範囲の軽油やA重油に対してすぐれた流動点降下作用を示すと共に低温におけるフィルターが目詰を防止する添加剤としてすぐれた性能を持っている。

しかし、このエチレン-酢酸ビニル共重合体ですぐれた流動点降下能(PP降下能)およびフィルターが目詰温度を低下させる能力(CFPP降下能)を示すものは一般に燃料油に対する溶解性が十分でなく、この種の添加剤を添加した燃料油を長期間低温に保存した場合添加剤が燃料油より析出して来るという問題が発生する。

この溶解性の問題を解決するため、エチレン-酢酸ビニルの他に長鎖アルキル基などの親油性

もつたα-β不飽和カルボン酸エステルを第3成分として共重合させ側鎖に長鎖アルキルエステルを含む共重合体を作ることが試みられているが、この方法によつてもエチレン-酢酸ビニル共重合体の本来の性能を保持したまま第3成分を共重合することは困難である。

本発明者はすぐれたPP降下能とCFPP降下能をもちしかも燃料油に対して良好な溶解性を示す、流動性改良添加剤およびそれを含有する燃料油組成物を開発すべく研究を重ねた結果本発明に到達した。すなわち本発明は

(A)エチレン-カルボン酸ビニル共重合体(数平均分子量が500以上であり、共重合体中のカルボン酸ビニル単位の含量が2~30モル%である)の不飽和ジカルボン酸エステル付加物および必要により

(B)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ハロゲン化ポリアルキレン、アルキル(メタ)アクリレート重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物、アル

物(第二発明)である。
(発明の流動性改良添加剤の(A)成分において)

本発明の流動性改良添加剤の(A)成分においてエチレンカルボン酸ビニル共重合体におけるカルボン酸ビニルとしては短鎖脂肪酸($C_1 \sim C_4$)ビニル(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、など)、長鎖脂肪酸(C_5 以上、好ましくは $C_6 \sim C_{18}$)ビニル(ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニルなど)、芳香族置換脂肪酸ビニル(フェニル酢酸ビニルなど)、芳香族モノカルボン酸ビニル(安息酸ビニルなど)およびこれらの混合物があげられる。これらのうち好ましいものは物性、性能などを考慮すると短鎖脂肪酸ビニルでありとくに好ましいものは酢酸ビニルである。

エチレン-カルボン酸ビニル共重合体の数平均分子量は500以上、好ましくは1000~10000でありとくに好ましくは2000~5000である。数平均分子量が500未満ではPP降下能およびCFPP降下能が十分でない。

また共重合体中のカルボン酸ビニル単位の含量は2~30モル%(エチレン単位の含量は98~70%)

ケニルコハク酸の含量系誘導体、長鎖アルキレンジカルボン酸の含量系誘導体、トリカルボン酸の含量系誘導体およびポリソシアネート化合物とジアルキルアミンとの反応物からなる群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする燃料油の流動性改良添加剤(第一発明)および(A)エチレン-カルボン酸ビニル共重合体(数平均分子量が500以上であり、共重合体中のカルボン酸ビニル単位の含量が2~30モル%である)の不飽和ジカルボン酸エステル付加物および必要により

(B)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ハロゲン化ポリアルキレン、アルキル(メタ)アクリレート重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物、アルケニルコハク酸の含量系誘導体、長鎖アルキレンジカルボン酸の含量系誘導体、トリカルボン酸の含量系誘導体およびポリソシアネート化合物とジアルキルアミンとの反応物からなる群から選ばれる化合物を燃料油中に0.001~0.1重量%含有することを特徴とする流動性が改良された燃料油組成

好ましくはカルボン酸ビニル単位の含量は3~12モル%(エチレン単位の含量は97~88モル%)である。カルボン酸ビニル単位の含量が2モル%未満または30モル%より大ではPP降下能、CFPP降下能が十分なく燃料油に対する溶解性も良好でない。

(A)成分における不飽和ジカルボン酸エステルとしては一般式



(式中、Rは不飽和ジカルボン酸残基、 R_1 および R_2 は炭素数4~20のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル置換アルキルまたはアルケニル基、ヒドロゲン置換アルキルまたはアルケニル基である)で示される化合物があげられる。一般式(1)においてRは不飽和ジカルボン酸残基(不飽和ジカルボン酸から2個のカルボキシル基を除いた基)である。この残基を形成する不飽和ジカルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メナコン酸、

イタコン酸、メチレンマロン酸および1,2-ブテンジカルボン酸があげられる。これらのうちで好ましいものはマレイン酸である。

R_1 および R_2 において炭素数4~20のアルキル基としては直鎖または分枝を有するアルキル基たとえばブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、イソデシル、ドデシル、ヘキサデシル、およびオクタデシル基があげられる。アルケニル基としてはブテニル、ヘキセニル、ドデセニル、およびオクタデセニル^をがあげられる。シクロアルキル基としてはシクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプチル基があげられる。フェニル置換アルキルまたはアルケニル基としてはベンジル、フェニルエチルおよびフェニオクチル基が、またヒドロキシ置換アルキルまたはアルケニル基としては4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシ-2-ジメチルプロピルおよび6-ヒドロキシヘキシル基があげられる。 R_1 と R_2 は同一でもよくまた異なつていてもよい。中でも好ましい

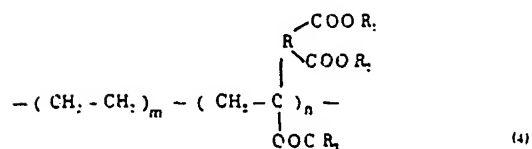
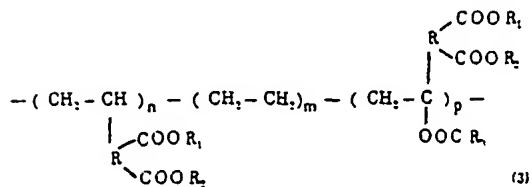
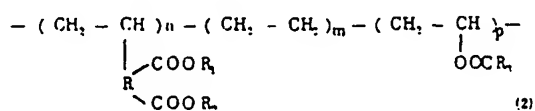
ものは C_1 ~ C_6 アルキル基、シクロアルキル基、およびフェニル置換アルキル基である。

一般式(1)で示される不飽和ジカルボン酸エステルとしてはマレイン酸エステルたとえばマレイン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジシクロアルキルエステル、マレイン酸ジフェニルアルキルエステル；フマル酸エステルたとえばフマル酸ジアルキルエステル、フマル酸ジシクロアルキルエステル、フマル酸ジフェニルアルキルエステル；シトラコン酸エステルたとえばシトラコン酸ジアルキルエステル、シトラコン酸ジシクロヘキシルエステル、シトラコン酸ジフェニルアルキルエステル、およびイタコン酸エステルたとえばイタコン酸ジアルキルエステル、イタコン酸ジシクロアルキルエステル、イタコン酸ジフェニルアルキルエステルなどがあげられる。中でも好ましいものはマレイン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジシクロアルキルエステルおよびマレイン酸ジフェニルアルキルエステルである。

幹重合体であるエチレン-カルボン酸ビニル共

重合体に対する不飽和ジカルボン酸エステルの付加量は重量基準で、エチレン-カルボン酸ビニル共重合体100部に対して不飽和ジカルボン酸エステル^が20~200部、好ましくは30~130部である。

(A)成分であるエチレン-カルボン酸ビニル共重合体の不飽和ジカルボン酸エステル付加物は下記一般式で示すことができる。



(式中 R 、 R_1 、 R_2 は一般式(1)の場合と同じ、 R_2 はアルキル基、フェニル基、フェニル置換アルキル基などを示し、 n 、 m および p は1以上の正の整数である。)

(A)成分は一般には一般式(2)、(3)および(4)の混合物となつてゐるが、一般式(3)および(4)で示されるものの比率がかなり多く(たとえば70~95%)存在していることが C^{13} NMRによつて確認されている。ただし本発明はこれらのうちの特定の分子構造に限定されるものではない。

成分(A)は種々の方法で製造することができる。たとえばエチレン-カルボン酸ビニル共重合体に不飽和ジカルボン酸エステルを混合し加熱する方法およびエチレン-カルボン酸ビニル共重合体に無水マレイン酸またはマレイン酸を加熱によつて付加させ、次いで適当なアルコール類でエステル化する方法があげられる。反応は通常200℃以上で行うことができるが少量のラジカル発生触媒(有機または無機過酸化物、アゾ系化合物など)の使用、紫外線のような放射線の照射などを行えば常温に

いし 200°C 以下の比較的低温で行うことが可能である。また溶剤の不存在下でまたは反応系に対して不活性な溶剤（炭化水素系溶剤、ハロゲン系溶剤、ケトン系溶剤など）の存在下で反応させることもできる。

このようにして得られた(A)成分には未反応のエチレンーカルボン酸ビニルまたは不飽和カルボン酸エステルを含有することがあるが何ら支障なく使用できる。

本発明における(A)成分は幹重合体であるエチレンーカルボン酸ビニルの分子量、カルボン酸ビニルエステルの種類と共重合の比率さらに、不飽和カルボン酸エステルの種類や付加量などによつて状態は異なるが通常はやわらかい固状ないし粘稠な液状であつて、石油系溶剤、アルコール類、エステル類などの溶剤には一般に可溶である。

本発明においては、必要により(B)成分としてエチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、ハロゲン化ポリアルキレン、アルキル(メタ)アクリレート重合体、塩素

化パラフィンとナフタレンとの縮合物、アルケニルコハク酸の含窒素誘導体、長鎖アルキレンジカルボン酸の含窒素誘導体、トリカルボン酸の含窒素誘導体、またはノボビポリイソシアネート化合物とジアルキルアミンとの反応物を前記(A)と併用することができる。

エチレンー酢酸ビニル共重合体としては、分子量 10,000 以下の比較的分子量のものがあげられ、その酢酸ビニル含量は 5~60 重量%の範囲におよぶものが使用できるが好適なものは分子量 1000~5000 で酢酸ビニル含量 20~50 重量%のものである。

エチレンーアクリル酸エステル共重合体としては分子量 30,000 以下のものがあげられアクリル酸エステル含有量は 10~80 重量%の範囲におよぶものが使用でき、またアクリル酸エステルとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどの比較的低位アルキルエステルからアクリル酸オクチル、アクリル酸オクタデシルのような高位アルキルエステルまで使用可能である。好適なものは

分子量 1,000~6,000、アクリル酸エステル含有量 80~60 重量%のものであり、アクリル酸エステルとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどの低位($C_1\sim 4$)アルキルアクリル酸エステルである。

ハロゲン化ポリアルキレンとしてはハロゲン含量 10~80 %で分子量 1,000~20,000 程度のものがあげられ、ハロゲンとしては塩素、硫黄、フッ素などがあげられる。好適なものは分子量 1,000~6,000 で塩素含有量 10~40 %の塩素化ポリアルキレンである。

アルキル(メタ)アクリレート重合体としては $C_1\sim 22$ の広範囲なアルキル基を有するメタクリレートまたはアクリレートの単独または共重合体(分子量 1,000~1,000,000)があげられ、好ましいものは $C_{12}\sim 22$ のアルキル基をもつメタアクリレートまたはアクリレートを大きい割合(たとえば 80 重量%以上)で含む重合体ないしは共重合体であり、その分子量は 5,000~200,000 の範囲である。

塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物とし

ては C_8 以上のパラフィンの塩素化物とナフタレンとの縮合物があげられる。その分子量は通常 20,000 以下好ましくは 2,000~8,000 である。

アルケニルコハク酸の含窒素誘導体としては $C_6\sim 22$ のアルケニル基を含むアルケニルコハク酸またはその無水物とモノまたはジアルキルアミン、ポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるものであり、好ましいものは $C_{10}\sim 22$ のアルケニル基を含むアルケニルコハク酸またはその無水物と $C_{12}\sim 22$ のアルキル基 2 個を含むジアルキルアミンとの反応物である。

長鎖アルキレンジカルボン酸の含窒素誘導体としては特願 54-113389 号明細書に記載のものかあげられる。具体的には C_{10} 以上の直鎖アルキレン基を有する非置換またはアルキル置換アルキレン基をもつジカルボン酸とジアルキルアミンとの反応生成物であり好ましくは $C_{12}\sim 22$ の直鎖アルキレン基をもつジカルボン酸と $C_{12}\sim 22$ のアルキル基 2 個を有するジアルキルアミンとの反応物である。

トリカルボン酸の含窒素誘導体としては特願 54-

54 162967 号明細書に記載のものがあげられる。具体的には芳香族、脂肪族または脂環式トリカルボン酸とジアルキルアミンとの反応生成物であり、好ましくはトリメリット酸と $C_{11} \sim C_{22}$ のアルキル基2ヶを有するジアルキルアミンとの反応物である。

また、ホリイソシアネート化合物とジアルキルアミンとの反応物としては特開54-170861号明細書に記載のものがあげられる。^{（芳香族、脂肪族）}芳香族、脂肪族および脂環式ホリイソシアネートとジアルキルアミンとの反応生成物であり好ましくはトリレンジイソシアネートと $C_{11} \sim C_{22}$ のアルキル基2ヶを有するジアルキルアミンの反応物である。

上記は単独でもまた混合物としても使用できる。(B)成分のうち好ましいものはエチレン-酢酸ビニル共重合体およびアルケニルコハク酸の含窒素誘導体である。

(A)および(B)を併用する場合、その使用比率は任意に設定することができるが重量比率で通常(A):(B) = 2~98:98~2、好ましくは(A):(B) = 5~70:95~30である。

(A)と(B)を別々に燃料油に添加し、燃料油中で(A)および(B)よりなる流動性改良剤を作成する方法があげられる。上記予め混合する場合は(A)と(B)とを加温してから均一に混合する方法、(A)、(B)の少くとも一方を溶媒に溶解させてから混合する方法があげられる。また上記燃料油中で流動性改良剤を作成する方法としては(A)および(B)をそのまま、または(A)および(B)の少くとも一方を溶媒に溶解し両者を同時または順次燃料油に添加する方法があげられる。

本発明の流動性改良添加剤はこれまでのエチレン-カルボン酸ビニル共重合体系の流動性改良添加剤に比べて燃料油に対して良好な溶解性を示し、広範囲の燃料油に対してすぐれた流動性を付与することができる従来流動性改良添加剤の欠点を大巾に改善できるものとしてすぐれたものである。

本発明の流動性改良添加剤と同じ目的に使用される化合物としてエチレン-カルボン酸ビニル-不飽和ジカルボン酸ニステル三元共重合体はすでに知られているが、このものはその製造方法から

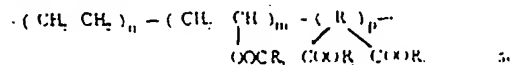
本発明における燃料油は石油製品のうち主として燃料用に供するものである。具体的には留出燃料油、残渣油および混合燃料油があげられ、留出燃料油が好ましい。

留出燃料油としてはガソリン（自動車ガソリン、航空ガソリン、アルコール混合ガソリンなど）、灯油（1号、2号）、軽油（1~3号、特1号および特3号）、および重油（A重油、B重油）があげられる。これらのうち好適なものは灯油、軽油およびA重油である。

本発明の流動性改良剤を含有させるにさいし、その含有量は燃料油中に重量に基いて通常0.001~1.0%、好ましくは0.01~0.1%である。

本発明の流動性改良剤を燃料中に含有させる方法はとくに制限されない。たとえば流動性改良剤をそのまま燃料油に添加する方法、燃料油または芳香族炭化水素溶媒などの溶媒で流動性改良剤を希釈して添加する方法があげられる。(A)と(B)とからなる流動性改良剤の場合はたとえば(A)および(B)を予め混合しこれを燃料油に添加する方法、(A)と

見て次の一般式



(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 、 m および p は一般式(1)~(4)の場合と同じ)で示されるものであり本発明の化合物とは本質的に異なった化学構造を有するものであり、これらは本発明の範囲外のものであり、燃料油に対する溶解性は一般に良好であるが、流動性改良添加剤としての性能(PP降下能およびCFPP降下能)は十分でない。

また本発明において共重合体としてエチレン-カルボン酸ビニル共重合体のかわりに炭化水素系共重合体（たとえばエチレン-プロピレン共重合体）を用いた場合はPP降下能およびCFPP降下能が十分でない。

以下、実施例によつて本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

製造例1.
攪拌装置、温度計、窒素吹込み管、および冷却管を備えたフラスコに数平均分子量3,500、無灰

ビニル単位含量10モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体100gとジオクチルマレート100gを仕込み250~260℃で窒素を吹き込みながら7時間反応させた。得られた反応生成物は淡黄色のペースト状であつた。

製造例2

数平均分子量3,500、酢酸ビニル単位含量5.5モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体100gとジブチルマレート25gを仕込む以外は製造例1と同様に反応させた。得られた反応生成物は淡黄色固状であつた。

製造例3

数平均分子量3,200、酢酸ビニル単位含量20モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体100gとジヘキシルマレートとジオクチルマレートの1:1(重量比)の混合物100gを仕込む以外は製造例1と同様に反応させた。得られた反応生成物は淡黄色ペースト状であつた。

製造例4

製造例1に記載の装置に数平均分子量4,100、

を測定することにより行なつた。溶解性の評価は軽油に添加して10℃での経日変化を視覚観察することにより行なつた。比較のため、エチレン-酢酸ビニル共重合体とアルケニルコハク酸アミドも同時に測定した。

測定結果を表-1に示す。

特開昭56-167791(7)

酢酸ビニル単位含量2.8モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体100gとジブチルマレート80gを仕込み、窒素を吹き込みながら140℃に昇温した後ジブチルパーオキシド4gを投入し、5時間反応させた。得られた反応生成物は淡黄色固状であつた。

製造例5

製造例1に記載の装置に数平均分子量2,800、酢酸ビニル単位含量11.3モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体100gとジヘキシルマレートとジオクチルマレートの1:1(重量比)の混合物160gおよびアゾビスイソブチロニトリル2gを仕込み90~110℃で窒素を吹き込みながら7時間反応させた。得られた反応生成物は淡黄色ペースト状であつた。

実施例1

製造例1~5で得られた反応生成物および場合により副成分を用いて表-1に示すような各発明の流動性改良剤を得た。

これらの流動性改良剤の効果を見るために以下のテストを行なつた。流動性の評価は軽油2g、A重油1gに添加してPPとCFPP(44℃の全過使用)

試料	流動性改良剤	流動性改良剤			流動性改良剤			流動性改良剤			流動性改良剤
		PP	CFPP	流動性改良剤	PP	CFPP	流動性改良剤	PP	CFPP	流動性改良剤	
1	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
2	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
3	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
4	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
5	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
6	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
7	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[illegible][illegible]

No.	成熟期改良株加用	成熟期				貯藏期				貯藏期間の経過
		熟出期 (日)	45 日 - 1	熟出期 - 2	A 熟出期	熟出期 (日)	10 日 - の経過期間の経過			
9	熟出期 2 日の経過 (0.1)	0.00 A 0.015	22.5 - 17	- 22.5 10	- 20.0 - 11	0.1	21 日の経過 (0.1)			
10	熟出期 4 日の経過 (0.4)	0.00	22.5 - 10	- 20.0 - 8	- 20.0 - 7	0.1	21 日の経過 (0.1)			
11	熟出期 6 日の経過 (0.6)	0.00	22.5 - 10	- 20.0 - 8	- 20.0 - 7	0.1	21 日の経過 (0.1)			
12	熟出期 8 日の経過 (0.8)	0.00	22.5 - 12	- 22.5 - 9	- 20.0 - 11	0.1	21 日の経過 (0.1)			

[illegible]

及 1 から明らかなように本発明の流動性改良
添加剤は、従来から使用されているエチレン-酢
酸ビニル共重合体に比べ良好な溶解性を示し、か
つ広範囲の留出燃料油に對しすぐれた流動性を付
与することがわかる。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



特許第56-167791(9)

手 続 補 正 書

昭和55年6月30日

特許庁長官 川 原 昭 雄 殿

通

第 37 頁 22

1. 事件の表示 昭和55年5月30日付提出の特許(2)

2. 発明の名称

燃料油の流動性改良添加剤および燃料油用
成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒600 シンバウマクイテクノロジヤビル 5F
京都市東山区一橋本町1-1番地11

名称 (228) テンゾカミコキョウ
三洋化成工業株式会社

代表者 スクナ
温 浩



4. 補正命令の日付

目 的

5. 補正により増加する発明の数

6. 補正の概要

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な
説明の各欄

7. 補正の内容 別紙のとおり



(1) 明細書第1頁の特許請求の範囲を

「1.(A)エチレンカルボン酸ビニル共重合体(数
平均分子重が500以上であり、共重合体中
のカルボン酸ビニル単位の含量が2-30モ
ル%である)の不飽和ジカルボス酸エステル
付加物および必要により

(B)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレ
ン-アクリル酸エステル共重合体、ハロゲン
化ポリアルキレン、アルキル(メタ)アクリ
レート重合体、塩素化パラフィンとナフタレ
ンとの混合物、アルケニルコハク酸の含窒素
誘導体、長鎖アルケレンジカルボン酸の含窒
素誘導体、トリカルボン酸の含窒素誘導体お
よびポリイソシアネート化合物とジアルキル
アミンとの反応物からなる群から選ばれる化
合物を含有することを特徴とする燃料油の流
動性改良添加剤。

不飽和ジカルボン酸エステルが一般式



(式中、Rは不飽和ジカルボン酸残基、R₁
およびR₂は炭素数4-20のアルキル基、アル
ケニル基、シクロアルキル基、シクロアル
ケニル基、フェニル基、アルキルまたはアル
ケニル基、ヒドロキシ置換アルキルまたはアル
ケニル基である)で示される化合物である
特許請求の範囲第1項記載の流動性改良添加
剤。

2.R₁およびR₂が炭素数4-20のアルキル
基である特許請求の範囲第1項または第2項
記載の流動性改良添加剤

3.不飽和ジカルボン酸エステルがマレイン
酸エステルである特許請求の範囲第1項-第
3項のいずれかに記載の流動性改良添加剤。

4.エチレン-カルボン酸ビニル共重合体の
数平均分子重が1000-10000である特許請
求の範囲第1項-第4項のいずれかに記載の
流動性改良添加剤。

5.エチレン-カルボン酸ビニル共重合体は
エチレン-酢酸ビニル共重合体である特許

求の範囲第1項-第5項のいずれかに記載の流動性改良剤。

7 不飽和ジカルボン酸エステルの付加量がエチレン-カルボン酸ビニル共重合体100重量部に対して20-200重量部である特許請求の範囲第1項-第5項のいずれかに記載の流動性改良剤。

8 (A)および(B)からなる特許請求の範囲第1項-第7項のいずれかに記載の流動性改良剤。

9 (A)と(B)の重量比が(A):(B)=2-98:98-2である特許請求の範囲第8項記載の流動性改良剤。

10 エチレン、カルボン酸ビニル共重合体(数平均分子量が500以上であり、共重合体中のカルボン酸ビニル単位の含量が2-30モル%である)の不飽和カルボン酸エステル付加物および必要により

(B)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ハロゲン

化ポリアルキレン、アルキル(メタ)アクリレート重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの混合物、アルケニルコハク酸の含窒素誘導体、長鎖アルキレンジカルボン酸の含窒素誘導体、~~トリカルボン酸の含窒素誘導体~~トリカルボン酸の含窒素誘導体およびポリイソシアネート化合物とジアルキルアミンとの反応物からなる群から選ばれる化合物を燃料油中に0.001-0.1重量%含有することを特徴とする流動性が改良された燃料油組成物、

11. (A)と(B)とを含有する特許請求の範囲第10項記載の燃料油組成物、

と訂正する。

2) 同書:第4頁、第5行:第7頁、第8行:第8頁、第3行および第8頁、第17行の「ポリソシアネート」を「ポリイソシアネート」とそれぞれ訂正する。

3) 同書、第7頁、第8行の「溶解性を示す、」を「溶解性を示す」と訂正する。

4) 同書、第10頁、第5行の「十分なく」を

「十分でなく」と訂正する。

5) 同書、第14頁、第13行の「混合し加熱する」を「混合し加熱する」と訂正する。

6) 同書、第17頁、第13行の「アルキル」を「ソルキル」と訂正する。

7) 同書、第30頁、表-1(3)の溶解性の項の「1ヶ月以内にかすんでくる」を「1時間以内にかすんでくる」と訂正する。

<p>10732 E/06 A95 H06 (A17) SANN 30.05.80 SANYO CHEM IND LTD *J5 6167-791 30.05.80-JP-072942 (23.12.81) C101-01/18 Fluidity improver for modifying crystalline wax in fuel oil - comprises unsatd. dicarboxylate ester adduct of ethylene-vinyl carboxylate copolymer</p>	<p>A(10-E7A, 12-TJA) H(6-B5) 28:</p>
<p>A fluidity improver consists of (A) an unsaturated dicarboxylate ester adduct of ethylene-vinylcarboxylate copolymer which has above 500 (esp. 100-10000) of number-average molecular wt. and contains 2-30 mol.% of vinyl carboxylate units and, opt. (B) cpds. selected from ethylene-vinylacetate copolymer, ethylene-acrylate ester copolymer, halogenated polyalkylene, alkyl-(metha)acrylate polymer, condensate of chlorinated paraffin and naphthalene, nitrogen-contained derivative of long chain alkylene dicarboxylate, nitrogen-contained derivative of tricarboxylic acid and reaction prod. of polyisocyanate cpds. and dialkylamine. Also claimed are fuel oil compsns. contg. 0.001-0.1 wt.% of the above fluidity improver.</p>	<p>The unsaturated dicarboxylate ester is a cpd. represented by $R(COOR_1)(COOR_2)$ (where R is residue of unsaturated dicarboxylic acid and R_1 and R_2 are alk(en)yl or cycloalk(en)yl of 4-20C, or alk(en)yl of 4-20C having phenyl or hydroxyl substitute). The unsaturated dicarboxylate ester is used in amts. of 20-200 pts. wt. per 100 pts. wt. of ethylene-vinylcarboxylate copolymer. The (A) : (B) wt. ratio is pref. 2-98 : 98-2.(10pp--).</p>
<p><u>ADVANTAGES</u> The low-temp. properties of fuel oils are improved by modification of the wax crystals in the fuel oil. <u>DETAILS</u></p>	<p>J56167791</p>